

Гетерореакция Дильса-Альдера тиобензоилизоцианата с ароматическими альдегидами

Дусматова Ю.Р.,* Некрасов Д.Д.

Пермский государственный университет, 614990 Букирева 15, Пермь. Тел: 8 922 301 0119;

E-mail: yuli_ka@inbox.ru

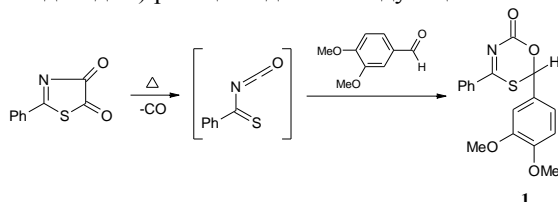
При термоллизе 5-фенилтиазолин-4,5-диона образуется тиобензоилизоцианат, который вступает в реакцию [4+2]-циклоприсоединения по альдегидной группе с образованием 1,3,5-оксатиазинов **1**, **3**, **4**. Присутствие гидроксильной группы наряду с альдегидной меняет направление реакции с циклоприсоединения на нуклеофильное присоединение с образованием соединения **2**.

Введение

5-Арилтиазолин-4,5-дионы являются гетероаналогами 5-арил-2,3-дигидрофуран-2,3-дионов¹. Те и другие при термоллизе образуют ацилгетерокумулены (соответствующие тиаориоилизоцианаты и ароилкетены), которые в реакциях [4+2]-циклоприсоединения проявляют свойства диенов. Подробно эти реакции изучены на примере ароилкетенов с альдегидами². Представляло интерес исследовать аналогичные реакции с тиаориоилизоцианатами.

Результаты и обсуждение

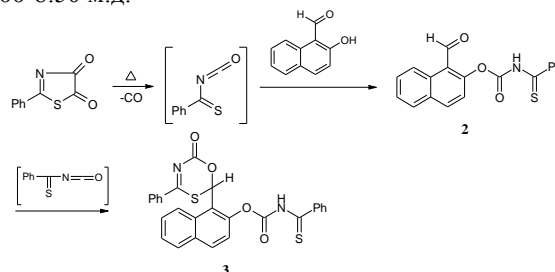
При нагревании в толуоле 5-фенилтиазолин-4,5-диона с 3,4-диметоксибензальдегидом (вератовым альдегидом) реакция идет по следующей схеме:



По-видимому, в качестве промежуточного продукта выступает тиобензоилизоцианат, который вступает в реакцию [4+2]-циклоприсоединения по альдегидной группе реагента. ИК- и ПМР-спектры полученного 2-(3,4-диметоксифенил)-4-фенил-1,3,5-оксатиазин-6-она (**1**) хорошо согласуются со спектрами близких по структуре соединений³.

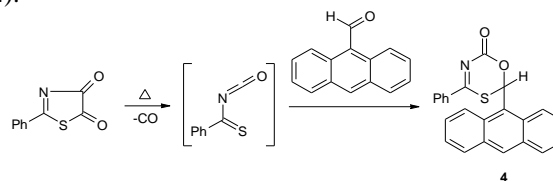
Использование в данной реакции 2-гидрокси-нафталин-1-карбальдегида приводит к образованию на первой стадии (1-формил-2-нафтил)-N-(бензолкарбонотиоил) карбамата (**2**), а на второй - [1-(6-оксо-4-фенил-1,3,5-оксатиазин-2-ил)-2-нафтил]-N-(бензолкарбонотиоил) карбамата (**3**). По-видимому, вначале происходит нуклеофильное присоединение тиобензоилизоцианата по гидроксильной группе, а затем [4+2]-циклоприсоединение с участием альдегидной группы реагента. При соотношении реагентов 1:1 образуется соединение **2**, а в соотношении 2:1 – соединение **3**. Структура соединения **2** аналогична структуре ароилацетатов, получаемых взаимодействием ароилкетенов с фенолами⁴. В его ИК спектре

присутствуют пики поглощения сложноэфирной и альдегидной группы при 1710 и 1720 см⁻¹, группы NH при 3180 см⁻¹. В ПМР спектре находятся синглет СН группы при 6.20 м.д. и мультиплет наложившихся 12 ароматических протонов и группы NH в интервале 7.00-8.50 м.д.



В ИК-спектре соединения **3** присутствуют пики карбонильных групп в положении 4 оксатиазинового цикла и карбаматной группы при 1710 и 1760 см⁻¹, а также широкая полоса поглощения группы NH при 3320-3260 см⁻¹. В спектре ПМР этого соединения находятся мультиплет 16 ароматических протонов в области 7.10-8.60 м.д., синглет группы -СН в положении 2 оксатиазинового цикла при 10.23 м.д. и синглет группы NH при 12.95 м.д.

При использовании в качестве второго реагента антрацен-9-карбальдегида из реакционной смеси был выделен 2-(9-антрил)-4-фенил-1,3,5-оксатиазин-6-он (**4**):



ИК-спектр соединения **4** имеет поглощение карбонильной группы в оксатиазиновом цикле при 1700 см⁻¹. В ПМР-спектре этого соединения находится мультиплет 15 протонов фенильного и антрацилового колец, включая и наложившийся сигнал СН группы в положении 2 оксатиазинового цикла.

Таким образом, реакцией 5-фенилтиазолин-4,5-диона с 3,4-диметоксибензальдегидом, 2-гидрокси-нафталин-1-карбальдегидом и антрацен-9-карбальдегидом нами были получены соответствующие 2-(3,4-диметоксифенил)-4-фенил-

1,3,5-оксатиазин-6-он, (1-формил-2-нафтил) N-(бензолкарбонотиоил) карбамат, [1-(6-оксо-4-фенил-1,3,5-оксатиазин-2-ил)-2-нафтил] N-(бензолкарбонотиоил) карбамат и 2-(9-антрил)-4-фенил-1,3,5-оксатиазин-6-он.

Изученная реакция относится к гетерореакции Дильса-Альдера с обратным электронным влиянием в аддендах. При наличии нуклеофильной и диенофильной групп в реагенте первоначально в реакции участвует нуклеофильная группа.

Экспериментальная часть

ИК-спектр записаны на приборе ФСМ-1201 в виде пасты в вазелиновом масле; спектры ЯМР H^1 сняты на приборе Merkur Plus 300 (SF=300MHz) в DMSO- d_6 ; чистота продуктов контролировалась тонкослойной хроматографией (ТСХ) на пластинках Silufol в системе петролейный эфир – этилацетат 1:1, проявитель йод; температура плавления определялась на приборе ПТП-2.

2-(3,4-диметоксифенил)-4-фенил-1,3,5-оксатиазин-6-он (1). Смесь 0,43 г (0,0026 моль) вератрового альдегида и 0.5 г (0,0026 моль) 5-фенилтиазолин-4,5-диона кипятили 10 мин. в 15 мл абсолютного толуола. Реакционную смесь охлаждали, выпавший осадок перекристаллизовывали из смеси этилацетата и петролейного эфира. Т. пл. 98-98.5. Выход 23%.

(1-формил-2-нафтил) N-(бензолкарбонотиоил) карбамат (2). Смесь 0,5 г фенилтиазолин-4,5-диона и 0.45 г 2-гидроксинафталин-1-карбальдегида в 15 мл абсолютного толуола кипятили 10 мин. Реакционную смесь упаривали, остаток перекристаллизовывали из этилацетата. Т. пл. 131-133. Выход 14%.

[1-(6-оксо-4-фенил-1,3,5-оксатиазин-2-ил)-2-нафтил] N-(бензолкарбонотиоил) карбамат (3). Смесь 0.5 г (0,0026 моль) 5-фенилтиазолин-4,5-диона и 0.23 г (0.0013 моль) 2-гидроксинафталин-1-карбальдегида 10 мин. кипятили в 15 мл абсолютного толуола. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетона. Т. пл. 169-170. Выход 35%.

2-(9-антрил)-4-фенил-1,3,5-оксатиазин-6-он (4). Методика получения аналогична описанным выше. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетона. Т. пл. 143 с разложением. Выход 55%.

Библиографический список

- 1 Некрасов Д.Д., Обухова А.С.// Химия гетероциклических соединений. 2006. № 9. С. 1283-1301.
- 2 Некрасов Д.Д. // Химия гетероциклических соединений. 2001. № 8. С.1011-1024.
- 3 Schulze A., Goerdeler J. // Tetrahedron Letters. 1974. №2. С. 221-224.
- 4 Андрейчиков Ю.С., Токмакова Т.Н.// Журнал органической химии. 1987. Т.23. Вып.4. С. 880-885.